Aus dem
Max Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main.
Direktor: Prof. Dr. B. Rajewsky

Über die Keimbildung in unterkühlten Schmelzen und übersättigten Lösungen.

(Zusammenfassung)

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu
Frankfurt am Main
D 30

vorgelegt von
Wolfgang Jacobi, Frankfurt a. M.

1958

R. UNIV. BIBLIOTHEEK

Während der Mechanismus der spontanen Keimbildung in einer übersättigten Dampfphase mit Hilfe der thermodynamisch-statistischen Theorie von V o l m e r erklärt werden konnte, ist über den Keimbildungsvorgang in kondensierten Phasen bis jetzt noch sehr wenig bekannt. Dies liegt vor allem daran, daß die Schwierigkeiten, die bei der experimentellen Ausführung solcher Keimbildungsversuche an unterkühlten Schmelzen und übersättigten Lösungen auftreten, sehr viel größer sind als bei der Keimbildung aus dem Dampf.

Das Ziel dieser Arbeit war es daher, experimentelle Methoden zu finden, die die Keimbildungsgeschwindigkeit in Schmelzen und Lösungen in Abhängigkeit vom Überschreitungsgrad, der Temperatur und anderen Versuchsparametern reproduzierbar zu messen gestatten.

Zunächst werden die bisherigen Vorstellungen vom Keimbildungsmechanismus in Lösungen und Schmelzen — insbesondere die V o l m e r sche und die D e h l i n g e r sche Theorie — diskutiert. Es wird gezeigt, daß ein Keim nach Dehlinger nur eine Vorstufe zum V o l m e r schen Keim darstellt und in Lösungen innerhalb kürzester Zeit in diesen übergeht. Da V o l m e r die Keimbildungsgeschwindigkeit auf dem Wege minimaler Aktivierungsenergie abgeleitet hat, ist die Keimbildungsgeschwindigkeit auf direktem Wege (V o l m e r scher Mechanismus) größer als diejenige auf dem Umweg über einen D e h l i n g e r schen Keim.

Die Keimbildung in unterkühlten Schmelzen wurde am System Wasser-Eis studiert. Dieser Übergang ist nicht nur wegen seiner praktischen Bedeutung für die Bildung des Niederschlags von Interesse, sondern auch deshalb, weil gerade über diesen Vorgang in neuerer Zeit zahlreiche Arbeiten erschienen sind, die teilweise einander widersprechende Resultate erbrachten (H e v e r l y , J o h n s o n , S c h a e f e r , B r e w e r und P a l m e r, R a u, M e y e r und P f a f f u. a.). Die Untersuchungsmethode bestand darin, daß ein homogener Beschlag sehr kleiner Wassertropfen (bis herunter zu Radien von 1 μ) durch Kondensation von Wasserdampf auf gekühlten Zaponlackfolien erzeugt wurde. Durch gleichzeitige Beobachtung einer großen Zahl hinreichend kleiner Tropfen gelingt es, den Einfluß der Fremdkeime auszuschalten und reproduzierbare Gesetzmäßigkeiten zu erhalten. Die mikroskopische Beobachtung des Gefriervorgangs ergab, daß bei konstanter Abkühlungsgeschwindigkeit der gesamte Tropfenbeschlag bei einer scharf definierten Temperatur gefror. Eine gegenseitige Impfung der Tropfen war ausgeschlossen. Die gemessenen Unterkühlungsgrenzen waren von der Tropfengröße abhängig und lagen für Tropfen von 1—2 μ Radius bei — 38° bis — 39° C. Bei Tropfen um 250 μ Radius lag die maximale Unterkühlbarkeit bei — 33° bis — 34° C. Diese Abhängigkeit des Gefrierpunktes von der

Tropfengröße läßt sich im Gegensatz zu den Beobachtungen von Heverly zwanglos mit Hilfe der Volmerschen Vorstellungen erklären. Die Beobachtungen lassen auch eine Erklärung für die Verschiedenheit der bisherigen Unterkühlungsmessungen an Wasser zu.

Berechnet man mit Hilfe der Volmerschen Theorie aus den beobachteten Unterkühlungen die spezifische Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser, so erhält man einen Wert von 20,9 ± 0,1 erg/cm bei — 35° C. Die genauesten bisher vorliegenden Messungen dieser Größe (Kubelka und Prokscha) hatten den Wert 22,4 ± 2,0 erg/cm² ergeben. Ferner kann man diese Grenzflächenenergie aus der bekannten Bindungsenergie der Wasserstoffbrücken im Eiskristall berechnen. Man erhält auf diese Weise bei — 35° C: 19,7 erg/cm². Die Übereinstimmung des auf Grund der Volmerschen Vorstellungen berechneten Wertes mit diesen Werten ist gut. Auch die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenenergie ergibt sich in der richtigen Größe. — Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß die Meßergebnisse in guter Übereinstimmung mit der von Turnbull und Fisher für Schmelzen erweiterten Volmerschen Theorie stehen.

Die Keimbildung in übersättigter Lösung wurde an Hand der Auskristallisation von NaCl aus Lösungsfilmen von wenigen μ Dicke untersucht. Das Lösungsmittel war dabei eine Mischung von Glyzerin und Wasser. Durch schnelle Austrocknung wird der Wassergehalt dieses Lösungsfilms bis auf einen bestimmten Bruchteil verringert, womit gleichzeitig ein starker Abfall der Löslichkeit des NaCl verbunden ist.

Aus der Zahl der nach vollkommener Ausfällung des NaCl entstandenen Kristallite kann unter Berücksichtigung der zeitlichen und räumlichen Änderung der Übersättigung in der Umgebung der entstandenen Keime bzw. Kristallite die zugehörige Keimbildungsgeschwindigkeit errechnet werden. Die niedrige Diffusionsgeschwindigkeit in Glyzerin erlaubt bei dieser Methode eine Verfolgung der Keimbildungsgeschwindigkeit über einen Bereich von knapp zehn Größenordnungen, von 10^4—10^{13} Keime sec./cm³. Der Einfluß der Fremdkeime tritt dementsprechend vollkommen zurück.

Gemessen wurde die Keimbildungsgeschwindigkeit bei 17° und 42° C in Abhängigkeit von der Übersättigung. Der Kurvenverlauf stimmt sehr genau mit der auf Grund der Volmerschen Theorie zu erwartenden Abhängigkeit überein. Aus dieser Abhängigkeit läßt sich wiederum die spezifische Grenzflächenenergie zwischen NaCl-Kristall und der Lösung ermitteln. Man erhält 26—27 erg/cm² bei 17° C. Ebenso erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit eines Kristallbausteins aus der Lösung in den Kristall einen vernünftigen Wert, im Gegen-

satz zu Untersuchungen von Bransom, Dunning und Millard. Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Grenzflächenenergie stimmt auffallend gut mit dem aus der Eötvösschen Regel folgenden Wert überein.

Ein Anhaltspunkt, der zugunsten der Dehlingerschen Keimbildungsvorstellung spricht, konnte nicht gefunden werden. Zusammenfassend kann daher über die Phasenneubildung in flüssiger Phase gesagt werden, daß nicht nur eine qualitative, sondern auch quantitative Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Volmerschen Theorie vorliegt. Es besteht somit kein Anlaß zur Ablehnung oder wesentlichen Änderung der Volmerschen Vorstellungen bei der Übertragung auf Keimbildungsvorgänge in der flüssigen Phase.

Referenten: Prof. Dr. Boris Rajewsky
Prof. Dr. Hermann Hartmann

Termine der mündlichen Prüfung: 9. Juli, 25. Juli und 27. Juli 1953.

Lebenslauf:

Geboren am 17. Mai 1928 in Frankfurt am Main als Sohn des Chemikers Dr. Constantin Jacobi und seiner Ehefrau Lisel, geb. Rauch.

1937—1945	Besuch der Wöhler-Oberschule in Frankfurt a. M.
1945	1. Abitur
1945—1946	Praktikant bei der Radiofirma Max Braun in Frankfurt und am Institut für angewandte Physik der Universität Frankfurt a. M.
1946	Wiederholung des Abiturs nach einem halbjährigen Ergänzungslehrgang
1946—1953	Studium der Physik an der Frankfurter Universität
1948	Vordiplom
1949—1951	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Biophysik unter Leitung von Prof. Dr. Boris Rajewsky über das Thema: Elektronenmikroskopische Untersuchung unipolar beladener Aerosole.
1951	Diplomprüfung.
1951—1953	Doktorarbeit, ebenfalls am MPI für Biophysik unter Leitung von Prof. Dr. B. Rajewsky.
1953	Promotion an der Frankfurter Universität.

53/1144